

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-245651

(43)Date of publication of application : 05.12.1985

(51)Int.Cl.

C08L 9/00  
// C08F220/58  
(C08L 9/00  
C08L 29:04 )

(21)Application number : 59-103519

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 21.05.1984

(72)Inventor : YUKI TAKESHI  
SATO TOSHIAKI  
YAMAUCHI JUNNOSUKE  
OKAYA TAKUJI

## (54) EMULSION COMPOSITION

(57)Abstract:

**PURPOSE:** The titled composition having excellent stability and little dependence of viscosity on the shear rate, containing an emulsion of a (co)polymer of an ethylenically unsaturated monomer or a diene monomer wherein a PVA polymer is used as an emulsifying agent, and a water-soluble polymer.

**CONSTITUTION:** A water-soluble polymer, preferably an unmodified PVA, a PVA modified with a carboxylic acid, a cation or a hydrophobic group, methylcellulose, etc., is mixed with an emulsion of a homopolymer or a copolymer of an ethylenically unsaturated monomer and/or a diene monomer, using, as an emulsifying agent, a polyvinyl alcohol (PVA) polymer containing a mercapto group, prepared by the saponification, in the presence of a thiolic acid, of a polyvinyl ester polymer obtained by polymerizing a vinyl monomer consisting mainly of a vinyl ester monomer, to give an objective emulsion.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-245651

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)12月5日  
C 08 L 9/00 6681-4J  
// C 08 F 220/58 CGB 8319-4J  
(C 08 L 9/00 6681-4J  
29:04) 6946-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 エマルジョン組成物

⑯ 特 願 昭59-103519

⑰ 出 願 昭59(1984)5月21日

⑱ 発 明 者	結 城 健	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	佐 藤 寿 昭	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	山 内 淳 之 介	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	岡 谷 卓 司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 ク ラ レ	倉敷市酒津1621番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 本 多 堅		

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

エマルジョン組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を乳化剤とするエチレン性不飽和単量体及び／又はジエン系単量体の単独重合体または共重合体エマルジョン及び水溶性高分子とを含有することを特徴とするエマルジョン組成物。

(2) メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体が、チオール酸存在下、ビニルエステルを重合し、該重合物をケン化して得られるポリビニルアルコール系重合体である特許請求の範囲第1項記載のエマルジョン組成物。

(3) 水溶性高分子が、未変性ポリビニルアルコール、カルボン酸変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、疎水性基変性ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシ

エチルセルロースの中から選ばれた少くとも一種である特許請求の範囲第1項記載のエマルジョン組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## A. 本発明の技術分野

本発明はエマルジョン組成物に関し、さらに詳しくは、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体を乳化剤とするエチレン性不飽和単量体及び／又はジエン系単量体の単独重合体または共重合体エマルジョン及び水溶性高分子とを含有することを特徴とする、安定性に優れ、かつ粘性に特徴を有するエマルジョン組成物に関する。

## B. 従来技術及びその問題点

従来、スチレン-ブタジエン共重合体エマルジョン(ラテックス)、アクリル酸エステル系樹脂エマルジョン、ビニルエステル系樹脂エマルジョン等のエチレン性不飽和単量体やジエン系単量体を単独または共重合して得られる合成樹脂エマルジョンに、ポリビニルアルコール、

メルカプセルコース等の水溶性高分子を添加混合した組成物は、紙の顔料コーティング用バインダーや繊維加工剤、粘着剤、接着剤、塗料等の広範を用途に用いられている。

しかしながら、上記組成物において、エマルジョン、ラテックスは普通エチレン性不飽和単量体及び／又はジエン系単量体を、界面活性剤の存在下で乳化重合して製造されることが多く、このようなエマルジョン、ラテックスに水溶性高分子を混合添加する場合、得られる樹脂組成物は、放置安定性や高温放置安定性が悪かつたり、組成物粘度の剪断速度依存性が大きいという欠点を有している。放置安定性が悪いことは、エマルジョン、ラテックス組成物が長期保存に耐えられないことであり、商品としては致命的な欠陥である。また粘度の剪断速度依存性が大きいことは、該組成物がある基材に塗布する場合、均一塗布が困難になる等の重要な問題を包含している。

このような問題に対して、特公昭53-24106号において、オレフィンスルホン酸アルカリ塩を

0.5～7モル当り共重合した変性PVAを乳化剤として、エチレン性不飽和単量体及び／又はブタジエン系単量体を乳化重合したエマルジョン、ラテックスを用いるという提案がなされている。しかしながら上記の変性PVAを用いて乳化重合を行なった場合、酢酸ビニルや塩化ビニルを主体とするモノマー類に対しては安定なエマルジョンが得られるが、アクリル酸エステルやステレン、ブタジエンを主体とする、モノマー反応性Q値(Mayo, Lewisによる)の比較的大きいモノマー類に対しては、生成するエマルジョン自体の安定性がまだ充分とは言えず、これに水溶性高分子を添加した場合、確かに粘度の剪断速度依存性は小さくなるが、組成物の放置安定性はあまり改良されていないのが実状である。

#### C. 本発明の目的、構成及び作用効果

本発明者らは上記の実状に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、メルカプト基を有するポリビニルアルコール系重合体(以下PVA系重合体と略記する。)を乳化剤とするエチレン性不飽和単量体及び

／又はジエン系単量体の単独重合体または共重合体エマルジョンがそれ自身の安定性が優れ、かつ該エマルジョン及び水溶性高分子を含有するエマルジョン組成物が粘度の経時変化が少なく放置安定性に優れていること、また粘度の剪断速度依存性が小さいという優れた特長を見出し本発明を完成するに至った。

本発明のエマルジョン組成物の効果は、上記合成樹脂エマルジョンを製造するに際し、乳化剤としてメルカプト基を有するPVA系重合体を用いること、及び該合成樹脂エマルジョン及び水溶性高分子を必須成分として含有することにより発現するものである。該PVA系重合体はPVA分子の主鎖中にメルカプト基を有する重合体でも良いが、PVA自体の酸化により、ジスルフィド結合を形成することにより不溶化する恐れがあるので、分子の片末端にのみメルカプト基を有するPVA系重合体の方が、不溶化の心配がなく取扱ひ易く望ましい。

#### D. 本発明のより詳細な説明

このような分子の片末端にのみメルカプト基を有するPVA系重合体は、チオール酸の存在下にビニルエステル類モノマーを主体とするビニルモノマーを重合して得たポリビニルエステル系重合体を常法によりけん化して得られるが、この製造方法について以下に詳述する。

まずここで使用するチオール酸は-COSH基を有する有機チオール酸を包含する。例えばチオール酢酸、チオールプロピオン酸、チオール酪酸、チオール吉草酸等があげられるが、中でもチオール酢酸が分解性もよく最も好ましい。

またビニルエステルはラジカル重合可能なビニルエステルであれば使用できる。例えば酢酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサテイツク酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等があげられるが、中でも酢酸ビニルが最も重合性がよく、好ましい。またこれらビニルエステルと共重合可能なモノマーを共存させ共重合することもできる。例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、アクリル酸、メタクリル酸又

はその塩あるいはこれらのアルキルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチル-(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム等があげられる。

チオール酸の存在下の酢酸ビニル等のビニルエステル類を主体とするビニルモノマーの重合はラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、ペース重合法、乳化重合法などいずれの方法でも行なうことができるが、メタノールを溶媒とする溶液重合法が工業的には最も有利である。重合中に存在させるチオール酸の重合系への添加量、添加方法には特に制限はなく、目的とするPVA系重合体の物性値によつて適宜決定さるべきものである。重合方式としては回分式、半連続式、連

続式等公知の方式を採用しうる。

ラジカル重合開始剤としては2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化カーボネート等公知のラジカル重合開始剤が使用できるが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤が取扱いやすく好ましい。また放射線、電子線等も使用することができる。重合温度は使用する開始剤の種類により適当な温度を採用することが望ましいが、通常30~90℃の範囲から選ばれる。所定時間重合した後未重合のビニルエステル類を通常の方法で除去することにより末端にチオール酸エステル基を有するポリビニルエステル系重合体がえられる。

このようにして得られたポリビニルエステル系重合体は常法によりけん化されるが、通常共重合体をアルコール溶液とりわけメタノール溶液として実施するのが有利である。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられ、また酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を任意に含有せしめてもよい。けん化温度は

通常10~70℃の範囲から選ばれる。

けん化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、カリウムメチラート等のアルカリ性触媒が好ましく、該触媒の使用量はけん化度の大小および水分量等により適宜決められるが、ビニルエステル単位に対しモル比で0.001以上、好ましくは0.002以上用いることが望ましい。一方アルカリ量が多くなりすぎると残存アルカリをポリマー中より除去することが困難となり、ポリマーが着色する等好ましくなく、モル比で0.2以下にすることが望ましい。なおポリビニルエステル系重合体中にカルボキシル基やそのエステル基等アルカリ触媒と反応し、アルカリを消費する成分が共重合含有されている場合、その分量を加えた量のアルカリ触媒を使用する必要がある。

このけん化反応により末端にチオール酸エステル基を有するポリビニルエステル系重合体の末端のチオール酸エステルと主鎖のビニルエステル結合がけん化され、ポリマー末端はメルカプト基に、

主鎖はビニルアルコールになるが、主鎖のビニルエステル単位のけん化度は使用目的に応じて変えられる。けん化反応後析出した重合体は例えばメタノールで洗浄する等公知の方法で精製し、残存アルカリ、酢酸のアルカリ金属塩等の不純物を除去して乾燥することにより通常白色粉末としてえることができる。

以上本発明で使用される末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の製造方法について述べたが、このPVA系重合体の重合度は3500以下が好ましい。またけん化度は、他の変性基の種類によつても異なり一義的には言えないが、水溶性の点からは70モル%以上が好ましい。

上記のような方法で得られるPVA系重合体を乳化剤として用いて、エチレン性不飽和単量体及び/又はジエン系単量体の単独乳化重合または乳化共重合を実施するに当つては、水、乳化剤および重合開始剤の存在下に上記単量体を一時または連続的に添加して、加熱撹拌するよう通常の乳化重合法がいずれも実施し得るし、あるいは上記

単量体を予めPVA系重合体水溶液と混合乳化したものを連続的に添加する方法も実施し得る。

本発明においてPVA系重合体の使用量としては、該PVA系重合体の重合度、要求されるエマルジョンの樹脂濃度によつて多少異なるが、通常不飽和単量体100重量部に対して1~20重量部、好ましくは2~10重量部の範囲から選択される。

乳化重合の際の重合開始剤としては、PVA末端のメルカプト基と臭素酸カリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の水溶性酸化剤によるレッドックス系も可能であり、この中でも臭素酸カリウムは、通常の重合条件下では単独ではラジカルを発生せず、PVA末端のメルカプト基とのレッドックス反応によつてのみ分解し、ラジカルを発生することから、特に好ましい開始剤である。また重合開始時に臭素酸カリウムを用いたのち他の酸化剤を追加添加するというように酸化剤の併用も可能である。

メルカプト基を有するPVA系重合体を用いて、乳化重合を行なうに際しては、重合系が酸性であ

ることが重要であり望ましい。これはメルカプト基が塩基性下では不飽和単量体の二重結合へイオンの付加、消失する速度が大きく、重合効率が著しく低下するためであり、不飽和単量体の種類にもよるが、全ての重合操作をpH6以下、好ましくはpH4以下で実施することが望ましい。

本発明におけるエチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン等の $\alpha$ -オレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリド等のハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、VeoVa-10(シエル社製)等のビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸およびそのエステルであるアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸

ジメチルアミノエチルおよびこれらの四級化物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩等のアクリルアミド系単量体、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-スチレンスルホン酸およびそのナトリウム、カリウム塩等のスチレン系単量体、アクリロニトリル、その他N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等があげられる。

またジエン系不飽和単量体としては、ブタジエン-1,3、イソブレン、クロロブレン等があげられ、これらは主としてスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等と共重合される。これらの中でもスチレンとブタジエン-1,3、アクリロニトリルとブタジエン-1,3とスチレン、メタクリル酸メチルとブタジエン-1,3と(メタ)アクリル酸、の組合せで共重合を行なうのが特に望ましい。

また本発明においてはメルカプト基を有するPVA

系重合体を単独で用いるのが好ましいが、必要ならば、従来公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤を適宜、併用することもできる。さらにフタル酸エステル等の可塑剤、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、燐酸ナトリウム等のpH調整剤等も併用され得る。

このようにして得られる合成樹脂エマルジョン及び水溶性高分子とを含有するエマルジョン組成物は、粘度の経時変化が少なく放散安定性に優れており、また粘度の剪断速度依存性が小さいという優れた特徴を有する。

その組成は、用途に応じて変る為に一概には規定できないが、通常合成樹脂エマルジョンと水溶性高分子とが、固形分換算にて、重量比で前者/後者=1/5~99/1、好ましくは前者/後者=1/4~50/1、特に好ましくは1/1~20/1の範囲から選ぶのが好適である。

上記の水溶性高分子としては、従来公知の未変性PVA、マレイン酸やクロトン酸、イタコン酸等のカルボン酸変性PVAや、カチオン変性PVA、

シラン変性PVA、疎水性変性PVA等の各種変性PVAや、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸およびその塩、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、でん粉、カゼイン、ガム類等が挙げられる。特に未変性PVA、カルボン酸変性PVA、カチオン変性PVA、疎水性変性PVA、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースの中から選ばれた少くとも一種であるのが望ましい。これらは水溶液として、あるいは粉末状のまま、あるいはエマルジョンを破壊しない範囲内で、有機溶媒を添加する等、任意の形状で使用し得る。また使用に際しては常温で十分攪拌しながら使用すれば良いが、必要があれば適宜加熱しながら使用し得る。

本発明のエマルジョン組成物において、水溶性高分子は、得られた合成樹脂エマルジョンと混合して用いるのが好適であるが、メルカプト基を有するPVA系重合体を乳化剤としてエチレン性不

飽和単量体及び／又はジエン系単量体の単独乳化重合または乳化共重合を実施する際に、重合系に同時に存在させておくことは何ら差しつかえない。

本発明のエマルジョン組成物は、顔料コーティング用バインダー、クリアーコーティング剤等の紙加工剤、木、紙、布、プラスチックフィルム、アルミ箔等に対する接着剤、粘着剤、屋内外用塗料、フロック加工、顔料染色用バインダー、サイジング加工、硬仕上げ加工等の繊維処理剤、フィルム、シート、繊維等の成型品、不織布バインダー、繊維糊剤、モルタル、コンクリート、アスファルト等の建材、土木材の改質剤等に広く利用され得る。

本発明のエマルジョン組成物には、必要ならば各用途に応じて適当な助剤を混合することも可能である。このような助剤としては、例えば紙加工剤の場合はクレー、炭酸カルシウム、酸化チタン、サテンホワイト等の無機顔料、分散剤、消泡剤、架橋剤が挙げられ、また接着剤、粘着剤の場合はフィラー類、架橋剤が挙げられ、また塗料の場合

は顔料、顔料分散剤、増粘剤、増粘剤、造膜助剤、消泡剤、防錆剤が挙げられ、また繊維処理剤の場合は架橋剤、顔料、分散剤、消泡剤が挙げられ、また成型物の場合は可塑剤、酸化防止剤、滑剤、充填剤、架橋剤等が挙げられる。

また本発明のエマルジョン組成物は、メルカプト基を有するPVA系重合体を乳化剤とするエチレン性不飽和単量体及び／又はジエン系単量体の単独重合体または共重合体エマルジョン及び水溶性高分子とからなるが、本発明の特長を損ねない範囲内で、従来公知の方法で製造された合成樹脂エマルジョンを混合することも可能である。

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

#### [末端にメルカプト基を有するPVA系重合体の合成]

(例1)

酢酸ビニル(以下VAcと略記)2400部、メタノール580部およびチオール酢酸0.93部を反応容器にとり、内部を充分に窒素置換した後外温を

65℃にあげ、内温が60℃に達したところで2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.868部を含むメタノール20部を加えた。直ちにチオール酢酸17.4部を含むメタノール溶液60部を5時間にわたって均一に加えた。5時間後の重合率は50.4%であつた。5時間後に容器を冷却し、減圧下に残留するVAcをメタノールとともに系外へ追出す操作をメタノールを追加しながら行ない、PVAのメタノール溶液を得た。(濃度64.5%)

このメタノール溶液の一部をとり、PVA濃度50%、 $[\text{NaOH}]/[\text{VAc}] = 0.05$ (モル比)となるようにNaOHのメタノール溶液を加え、40℃でけん化してPVA(例1)とした。このPVAをメタノールによるソックスレー洗浄によつて精製した後水中30℃で $[\eta]$ を測定し、 $[\eta] = 7.51 \times 10^{-3} \times \bar{P}^{0.64}$ で重合度を計算したところ130であり、けん化度を測定すると98.6%であつた。

次にこの精製PVAを用いて、PVA中に含まれるメルカプト基量をヨウ素酸化による方法で求めたところ、 $1.87 \times 10^{-4}$ 当量/g-PVAのメ

ルカプト基の存在が確認された。

( № 2 )

( № 1 ) と同様の方法で、チオール酢酸の量を  
変えて重合し、PVAc 濃度 40 多、 $[\text{NaOH}] /$   
 $[\text{VAc}] = 0.01$  (モル比) の条件でけん化し、表  
- 1 の PVA 系重合体 ( № 2 ) を得た。

表 - 1

PVA №	チオール酢酸(部)		PVA の性質		
	初 期	連 続	けん化度(モル多)	$[\text{SH}]$ (当量多)	重合度
№ 2	0.29	5.40	89.7	$7.08 \times 10^{-5}$	412

( № 3 )

VAc 2400 部、2-アクリルアミド-2-メチ  
ルプロパンスルホン酸ナトリウム (以下 AMPS -  
Na と略記) 3.25 部、メタノール 580 部およびチ  
オール酢酸 0.93 部を反応器にとり、内部を窒素置  
換した後、外温を 65℃ にあげ、内温が 60℃ に達  
したところで 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル  
0.868 部を含むメタノール 20 部を加え、重合を  
開始した。続いてチオール酢酸 3.50 部を含むメタ

ノール溶液 60 部を 4 時間にわたって均一に、また  
25 多 AMPS - Na のメタノール溶液 168 ml を  
 $[\text{VAc}] / [\text{AMPS} - \text{Na}]$  が一定となるように 4  
時間にわたって逐次添加した。4 時間後、VAc の  
重合率が 56.4 多となり容器を冷却し、減圧下に残  
留する VAc をメタノールとともに系外へ追出す操  
作をメタノールを追加しなから行ない、45.6 多濃  
度の PVAc のメタノール溶液を得た。

このメタノール溶液の一部をとり、PVAc 濃度  
30 多、 $[\text{NaOH}] / [\text{VAc}] = 0.03$  (モル比)、  
40℃ の条件でけん化し、PVA ( № 3 ) を得た。  
重合度は 480、けん化度は 98.6 モル多であつた。  
実施例 1

置流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口  
を備えた 1 公升ガラス製重合容器に、窒素置換後 PVA  
( № 1 ) の 4.3 多水溶液 251.0 g を仕込み、希硫酸  
で pH を 4.9 に調整した。次いで攪拌しながらス  
チレン 240 g を仕込み、60℃ に昇温したのち 5  
多過硫酸アンモニウム水溶液 10 g を添加し重合  
を開始した。5 時間で重合率 99.1 多となり、アン

モニア水で pH 7 に調整した。得られたエマルジョ  
ンは固形分濃度 49.5 多であつた。

このエマルジョン 100 部に PVA 217 (ケン  
化度 88 モル多、重合度 1700) の 10 多水溶液  
を 30 部混合してエマルジョン組成物を得た。こ  
の組成物の諸性質の測定結果を表 - 2 に示す。  
比較例 1

実施例 1 に用いた重合容器に、窒素置換後、ノ  
ニオン性界面活性剤 (ノニール 100、三洋化成  
機製) 6.8 g、ラウリル硫酸ナトリウム 4.0 g、  
イオン交換水 240 g を仕込み、次いで攪拌しなが  
らスチレン 48 g を仕込んだ。60℃ に昇温後 5 多  
過硫酸アンモニウム水溶液 10 g を添加し重合を  
開始した。重合開始 30 分後にスチレン 192 g を  
4 時間にわたり添加した。5 時間後に重合率 99.5  
多となり、pH 調整後得られたエマルジョンの固形  
分濃度を測定したところ 48.9 多であつた。

このエマルジョン 100 部に PVA 217 10 多  
水溶液 30 部を添加混合して得たエマルジョン組  
成物の諸性質を表 - 2 に示す。

実施例 2

耐圧ガラス製オートクレーブに窒素置換後、PVA  
( № 2 ) の 5.7 多水溶液 2100 g を仕込み、希硫酸  
で pH を 4.5 に調整後スチレン 110 g、ブタジエ  
ン 90 g を仕込み、60℃ に昇温した。次いで 10  
多過硫酸アンモニウム水溶液 100 g を仕込み、重  
合を開始した。さらにスチレン 990 g、ブタジエ  
ン 810 g を 6 時間に渡って連続的に添加した。  
12 時間重合後、冷却しアンモニア水で pH 8 に調  
整し、固形分濃度 48.8 多の SBR ラテックスを得  
た。

このラテックス 100 部に PVA - 117 (クラレ  
製、ケン化度 98.5 モル多、重合度 1700) 10  
多水溶液 100 部を添加してエマルジョン組成物を得  
た。この組成物の諸性質を表 - 2 に示す。

このエマルジョン組成物を用いて上質紙の表面  
サイズを以下のように実施した。坪量 65 g/㎡ の  
未仕上げ上質紙にディクソンコーターにて 1.30 g/㎡  
(固形分) 塗布し、55℃ で 95 kg/cm の熱圧で  
スーパーカレンダー処理を行ないサイズ紙を得た。

得られたサイズ紙の表面強度は260 cm/秒、サイズ度は21.5秒、吸油度は82秒であつた。

更にこのエマルジョン組成物100部にクレー90部、サゼン白10部、分散剤0.4部、消泡剤0.05部を添加した混合物を用いて顔料コート紙を製造した。得られた顔料コート紙のIGTビック強度は175 cm/秒であつた。

#### 比較例 2

実施例2においてPVA(№2)に替えて不均化ロジンカリウムを用い、pH調整剤として炭酸ナトリウム4.0gを用いた他は同例と同じ方法で重合し、得られた合成樹脂ラテックス100部に対してPVA-117 1.0g水溶液を100部添加した。該エマルジョン組成物の諸物性を表-2に示す。

#### 実施例 3

実施例1で用いた反応容器に、窒素置換後PVA(№3) 5.4g水溶液400gを仕込み、希硫酸でpH 3.0に調整し、n-ブチルアクリレート24gを仕込んだ。60℃に昇温後5g KBrO<sub>3</sub>水溶液10gを添加し、重合を開始した。重合中n-ブチル

アクリレート216gを4時間にわたり連続添加した。5時間後に重合率98%に達し、さらに1時間後、冷却して、固形分濃度39.1%のエマルジョンを得た。

このエマルジョン100部にPVA-217 1.0g水溶液を20部添加してエマルジョン組成物を得た。該エマルジョン組成物の諸性質を表-2に示す。

このエマルジョン組成物をアルミ箔の表面に3.5 g/m<sup>2</sup>(固形分)の塗布量で塗布し、板紙と貼り合せたが、塗工ムラもなく良好な塗工性を示した。

#### 比較例 3

実施例3におけるPVA(№3)に替えてノニオン性界面活性剤ノニポール160(三洋化成機製)7.0gとポリオキシエチレン(10モル付加)ノニルフエニルサルファートのナトリウム塩4.8gとを併用した以外は実施例3と同じ方法で重合して得たエマルジョン組成物の諸性質を表-2に示す。

以下余白

表 - 2

項 目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
粘 度 (cP・sec)	$\eta$ 6 rpm	2730	3300	1425	3840	4100	5320
	$\eta$ 60 rpm	1300	1500	750	800	760	950
	$\eta$ 6 rpm / $\eta$ 60 rpm	2.1	2.2	1.9	4.8	5.4	5.6
放 置 安 定 性		(60℃×5日後)					
性 質	$\eta$ 60 rpm	1250	1530	760	1630	230	540
	外観・変化の有無	無	無	無	凝固物 少しあり	上層分離	無
	(20℃×90日後)						
性 質	$\eta$ 60 rpm	1290	1510	740	1200	430	600
	外観・変化の有無	無	無	無	凝固物 少しあり	上層分離	無
エマルジョンの種類		ポリスチレン	SBR	ポリイソブレン	ポリイソブレン	SBR	ポリイソブレン

注) 粘度は30℃とB型粘度計で測定。

表-2から本発明のエマルジョン組成物は、放置安定性に優れ、かつ粘度の剪断速度依存性が小さいことがわかる。

特許出願人 株式会社 ク ラ シ  
代理人 弁理士 本 多 堅